

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10－144459

(43) 公開日 平成10年(1998) 5 月29日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
H05B 3/20	393	H05B 3/20 393

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全15頁)

(21) 出願番号	特願平9－148390
(22) 出願日	平成 9 年(1997) 4 月30日
(31) 優先権主張番号	特願平8－146408
(32) 優先日	平 8 (1996) 5 月 5 日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)
(31) 優先権主張番号	特願平8－152823
(32) 優先日	平 8 (1996) 5 月 9 日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)
(31) 優先権主張番号	特願平8－163577
(32) 優先日	平 8 (1996) 5 月20日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(71) 出願人	591146136
	宮田 征一郎
	山口県下関市長府中土居本町 9－10
(72) 発明者	宮田 征一郎
	山口県下関市長府中土居本町 9－10

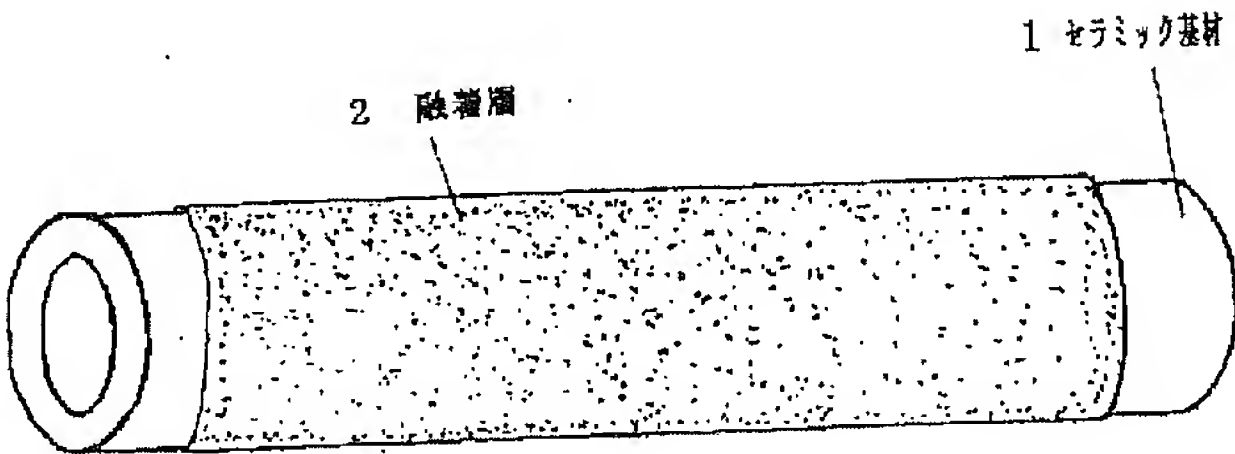
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 通電発熱体

(57) 【要約】

【課題】 セラミック絶縁基材の上に電熱被膜が融着した複合構造の通電発熱体に係わる。

【解決方法】 電気絶縁性の窒化物系あるいは炭化物系セラミック基材の表面に、珪化物組織の金属あるいは珪化物と S i の混在組織の金属あるいは S i 単体組織の金属の膜が溶融融着した構造からなることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】電気絶縁性の窒化物系あるいは炭化物系セラミック基材の表面に、ミクロ組織が珪化物単体組織あるいは珪化物と Si の混在組織あるいは Si 単体組織からなる抵抗発熱材料の被膜が融着した構造からなることを特徴とする通電発熱体。

【請求項 2】電気絶縁性のセラミック基材の表面に、0.5%以上の活性金属を含有し、かつミクロ組織が珪化物単体組織あるいは珪化物と Si の混在組織からなる抵抗発熱材料の被膜が融着した構造からなることを特徴とする通電発熱体。

【請求項 3】上記セラミック基材が窒化アルミニウム系セラミック、抵抗発熱材料のミクロ組織が珪化物と Si の混在する組織である請求項 1 あるいは 2 のいずれかに記載の通電発熱体。

【請求項 4】上記セラミック基材が窒化ケイ素系セラミック、抵抗発熱材料のミクロ組織が珪化物と Si の混在する組織である請求項 1 あるいは 2 のいずれかに記載の通電発熱体。

【請求項 5】上記セラミック基材が酸化物系セラミックである請求項 2 に記載の通電発熱体。

【請求項 6】上記酸化物系セラミックがアルミナ系セラミック、抵抗発熱材料のミクロ組織が珪化物組織である請求項 5 に記載の通電発熱体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、通電発熱体にかかわり、さらに詳しくは、セラミック絶縁基材の表面に抵抗発熱材料の被膜が溶融融着した構造の通電発熱体に係わるものである。

【0002】

【従来の技術】伝熱性の良いセラミック板にヒーター回路を焼き付けると温度むらの小さい面状発熱体を得られる。セラミックヒーターと称せられるこの種のヒーターには次のような構造と特性が求められている。

- ① 回路とセラミックの密着強度が高い。
 - ② ヒーター回路材が耐酸化性に優れ、高温でも使用できること。
 - ③ ヒーターの発熱密度の大きなこと。つまりヒーター回路の電気抵抗が高いこと。そして最も重要なことは安価に大型品を製造できることである。
- しかしながら現状では次の二つのタイプがあるに過ぎない。すなわち、

(1) あらかじめ焼結されたセラミック板に電熱金属の回路を焼き付けたタイプ。

このタイプは白金や白金合金あるいは銀等の貴金属の粉末にガラスを混合したペーストを回路模様に焼結した構造である。欠点は、

- ①セラミックの片面に焼き付けるタイプ（片面焼付け）に限られる。つまり回路を焼き付けられた面はむき出し

になっているので、用途によってはこの部分を絶縁する必要がある。

- ②電熱回路の密着強度が弱く剥がれやすい欠点がある。
- ③最高使用温度はバインダーに使ったガラスの融点に制限され、せいぜい400～500℃で、1000℃以上の様な高温使用は不可能である。

(2) セラミック焼結時に電熱回路を一体的に焼き付けるタイプ

このタイプはセラミックのグリーンシートにタングステン等の高融点金属の粉末ペーストを回路模様に印刷し、印刷回路の上にさらにグリーンシートを重ね、加圧して一体的に焼結した構造である。最終的な構造はセラミックの板の中に電熱回路が内蔵された構造（両面焼付け）で、電熱回路の両面はセラミック板である。(1)の欠点、つまり電熱回路がむき出しになる欠点は解消されるが、

- ①逆に回路をセラミックでくるむ必要があるために、周端部まで回路を形成できず、周端部の温度が下がる欠点がある。均一な温度分布得難い。

②薄肉の平板状のものは、焼成時ソリが発生する。ソリのないもの得るためには加圧焼結が必要。この方法にはセラミックの焼成時に発生する変形の問題が根源的に存在する。変形のない大型寸法のものは得難い。また三次元形状体も不可能。金型が必要なために、少量品ではコストが極めて高くなる。

②電熱金属はセラミックの焼成温度で溶融しないタングステン、モリブデン等の高融点金属に限定される。タングステン、モリブデンは酸化に弱い欠点があり、電熱回路を包むセラミックには無欠陥、完全機密性が要求される。大気中での高温長時間使用に問題がある。また、タングステン、モリブデン等は電気抵抗小さく、発熱密度も小さい問題もある。セラミックヒーターには以上のような問題がある。

【0003】一方、二珪化モリブデン (MoSi_2) に代表される珪化物は、耐酸化性に極めて優れ、大気中、高温まで通電発熱できる材料としてよく知られるところである。これら珪化物発熱体の最大の欠点は非常に脆いことである。この脆さゆえに通常ガラス粉末を混ぜてある程度の強度を持つ板や棒に焼結して使用しているが、このバインダーにガラスを使用しているために、耐熱性にも問題がある。また、珪化物そのものが高温で軟化する性質があり、発熱体が垂れて変形する問題がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、かかる状況に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、

- ①基材として予め焼結されたセラミックを使用し、目的に応じて電熱回路の片面焼付け、両面焼付けのいずれにも適用でき、
- ②加圧も必要とせず、上記したセラミック焼成時の歪みの問題も解消でき、

- ③回路とセラミックの密着強度が高く、
- ④耐酸化性に優れ、大気中高温でも使用でき、
- ⑤大型品、三次元形状体でも安価に製造でき、
- ⑥抵抗が高く、ワット密度の高いヒーターも可能な新しい構造の通電発熱体を提供せんとするものである。

【 0 0 0 5 】

【課題を解決するための手段】上記問題は次の手段によって解決できる。すなわち、

1. 電気絶縁性の窒化物系あるいは炭化物系セラミック
基材の表面に、マイクロ組織が珪化物単体組織あるいは珪
化物と S i の混在組織あるいは S i 単体組織からなる抵抗発熱材料の被膜が融着した構造からなることを特徴とする通電発熱体。
2. 電気絶縁性のセラミック基材の表面に、0. 5 % 以上
の活性金属を含有し、かつマイクロ組織が珪化物単体組織
あるいは珪化物と S i の混在組織からなる抵抗発熱材料の被膜が融着した構造からなることを特徴とする通電
発熱体。
3. 上記セラミック基材が窒化アルミニウム系セラミック、抵抗発熱材料のマイクロ組織が珪化物と S i の混在する組織である上記 1 あるいは 2 のいずれかに記載の通電発熱体。
4. 上記セラミック基材が窒化ケイ素系セラミック、抵抗
発熱材料のマイクロ組織が珪化物と S i の混在する組織
である上記 1 あるいは 2 のいずれかに記載の通電発熱
体。
5. 上記セラミック基材が酸化物系セラミックである上記 2 に記載の通電発熱体。
6. 上記酸化物系セラミックがアルミナ系セラミック、抵抗
発熱材料のマイクロ組織が珪化物組織である上記 5 に
記載の通電発熱体。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】電気絶縁性の窒化物系、炭化物系セラミックの代表的なものとして窒化アルミニウムセラミック、窒化ケイ素セラミック、炭化ケイ素セラミックがある。本発明の電気絶縁性の窒化物系、炭化物系セラミックとは、これら窒化アルミニウムセラミック、窒化ケイ素セラミック、炭化ケイ素セラミック単体、およびこれらのセラミックと他の窒化物、炭化物、ホー化物、酸化物セラミックとの複合セラミックを包含する。これら窒化物、炭化物セラミックの中で、とりわけ窒化アルミニウム系セラミックは熱伝導性に優れているので、通電発熱体の基材として最も好適に使用できる。基材として二枚のセラミックを用い、この二枚のセラミックの間に抵抗発熱材料の膜を挟み、二枚のセラミックの両面に融着させた構造の、いわゆる両面焼付けタイプの通電発熱体の場合、二枚のセラミックは必ずしも同じセラミックである必要はないが、線膨張係数は近似したセラミックを選定する方がよい。

【 0 0 0 7 】 S i と全率固溶体を作る元素、例えば G e

を除いて、S i はほとんどの金属と珪化物を作る。X は S i と珪化物を作る元素とすると、X - S i 合金の S i の変化によるマイクロ組織の基本的な変化は次のようになる。

① S i が徐々に増えていくと、ある組成のところで最初の珪化物を形成する。この組成を S i (1) とする。S i < S i (1) の区域では、X なる金属のマトリックスに X なる金属の珪化物相が混在する組織。あるいは S i が多少固溶した X なる金属のマトリックスに X なる金属の珪化物相が混在する組織。

② S i (1) からさらに S i が増加すると、組成のこととなる珪化物が次々と現れ、ある組成 S i (2) を過ぎたところから珪化物と S i の混在する共晶が現れる。S i (1) は X 元素の最もリッチな珪化物、S i (2) は S i の最もリッチな珪化物である。

S i (1) ≤ S i ≤ S i (2) の区域では、この区域は、一種あるいは二種以上の珪化物の混在組織。

③ S i (2) を過ぎて S i (1 0 0 %) 未満までの間 S i (2) < S i < S i (1 0 0 %)

この区域は、S i と珪化物の混在する組織。

④ S i = 1 0 0 % では S i の多結晶組織となる。

ここで、上記した X - S i の二元系に第 3, 第 4, 第 5, … 元素が添加されても、組織そのものの基本的な骨格、つまりマトリックスに珪化物が存在するという基本的な骨格は変わらない。つまり第 3, 第 4, 第 5, … 元素はマトリックスに固溶されるか、珪化物に固溶されて複珪化物を形成するか、あるいは、ほかの化合物を形成してマトリックスに晶出、あるいは析出するかであり、少なくとも珪化物（あるいは複珪化物）がマトリックスから消滅することはない。なお、本発明では「珪化物」なる表現は、本来の珪化物と複珪化物を含めた総称として使用した。

【 0 0 0 8 】 ①の一部 (S i ≥ 5 %)、②、③、④の組成範囲は熔融すると窒化物系、炭化物系セラミックに濡れて融着する。

【 0 0 0 9 】 通電発熱体としては、①の融着する組成 (S i ≥ 5 %)、および②、③、④の組成範囲が使用できる。とりわけ②、③、④の組成範囲が好適である。

②、③、④の組成は、上記した電気絶縁性の窒化物、炭化物セラミックに対して融着性がある上に、

1. 線膨張係数が $4 \sim 8 \times 10^{-6}$ (とくに③、④の組成範囲は $4 \sim 6 \times 10^{-6}$) で、必要に応じて、マイクロ組織の中の珪化物の量を調整することによって線膨張係数を調整でき、基材のセラミックと整合させることができ、融着界面での熱応力を極小に抑制し、高温まで安定し、発熱体の剥離防止に対して極めて有利である。また③、④の組成範囲は、融点も低いので融着温度を低くできる利点がある。そして珪化物は高温 (おおむね 1 0 0 0 ° C 以上) では軟化、変形するという発熱体として欠点が

あるが、セラミックに融着させることによって変形は防止され、しかも融着界面で応力緩和がなされるので、欠点はむしろ有利な性質になる。つまり珪化物、あるいは珪化物を含む組織の金属は高温使用のヒーターを目的としてセラミックに融着させる被膜としては極めて好適である。

2. 大気中、高温（1000℃以上）での耐酸化性に優れている。大気中、高温使用を考えた場合、①の区域より②、③、④の組成範囲が耐酸化性に優れ、しかも

3. 電気抵抗が大きいので抵抗回路の長さを短くでき、単位面積当たりのワット密度の大きいヒーターが得られる。以上の様な理由で、通電発熱体としては①の区域より②、③、④の組成範囲、とりわけ③、④の組成範囲が好ましい。

【0010】①の区域は熱膨張係数が大きく、かつ電気抵抗が小さいので、熱応力を小さくし、電気抵抗を大きくするために被膜厚さを薄くする必要がある。好ましくは、膜厚は20μm以下、最も好ましくは10μm以下がよい。融着膜が20μmを越えると剥離しやすくなる。①の区域では、Cr-Si系、Cr-Si-活性金属系合金は熱膨張係数が比較的小さく、耐酸化性にも優れているので好ましい。

【0011】上記したX-Si合金のX元素としては、Cr, Mo, W, Fe, Ni, Co, B, Pおよび活性金属、およびPt, Pd, Rh, Ir, Cu, Agおよびその他の珪化物形成元素等を目的に応じて適宜選択できる。また、これらの元素は目的に応じて一種あるいは二種以上を適宜混ぜて使用してよい。例えば二種以上の元素の添加はマイクロ組織の珪化物の微細化に効果がある。添加量は、上記②、③のマイクロ組織を形成する範囲、つまり珪化物生成範囲、珪化物とSiを形成する範囲であれば適宜選択できるが、最も好ましい範囲は、③のマイクロ組織になる範囲、つまり珪化物とSiの混在する組成範囲である。③の範囲はマイクロ組織の中の珪化物の量を調整することによって線膨張係数と電気抵抗を適宜調整でき、しかも融点が低く、低い温度でセラミックに融着させることができるので、この点でも有利である。以上これらの元素の中でとくに好ましいのは、活性金属元素である。

【0012】また、上記元素以外の元素でもマイクロ組織を変えない範囲なら添加してもよい。たとえばSiに固溶してSiの電気抵抗を下げる元素、あるいは珪化物の中に侵入してその珪化物の特性（電気抵抗、線膨張係数、融点等）を変化させる元素は目的に応じて適宜添加してよい。不純物半導体の製造で、P形半導体、N型半導体を作るために高純度Siに3価、5価の金属を極微量（ppm～ppb単位）添加して電気抵抗を低下させることが行われているが、これは本発明でも有効であり、これは前者の場合に相当する。すなわち、マイクロ組織の一部を構成するSiの中に3価、5価の元素を微量

含有させることによってその電気抵抗を変える方法は本発明融着膜の電気抵抗の調節法としても有効な方法である。なお、その他電気抵抗を下げる方法としては、使用するSiの原料素材に微量元素（Fe, P, Al, C等）が含有されている鋳造用Si原料を使用するのも効果的であり、また、高純度シリコン原料にB, Al, P等の3価、5価の元素、あるいはその他の元素を微量添加して電気抵抗を調整するのも勿論有効である。なお、B, Pは共にSiに微量固溶もされ同時に珪化物も形成する。

【0013】Siは本来半導体で極めて高抵抗であるが、不純物として見做される微量元素はSiの導電性を著しく改良するので、本発明Si原料には上記したような微量元素が含まれるSiがむしろ好適である。また、珪化物の中に侵入してその珪化物の特性（電気抵抗、線膨張係数、融点等）を変える元素の好例は、 MoSi_2 の中に侵入して $(\text{Mo}, \text{Al})\text{Si}_2$ なる複珪化物を形成するAlの場合がある。この場合、 MoSi_2 の融点2060℃が1800℃に下がる。

【0014】GeはSiと同じような性質の元素で、Siと珪化物を作らず、すべての割合で全率固溶体を作ることができるので、目的、用途に応じて適宜添加できる。融点、電気抵抗の調節元素として有効である。

【0015】活性金属とはセラミックに対して濡れ、拡散を促進する元素で、本発明では、V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Y, Mn, Ca, Mg, 希土類元素およびアルミニウム等々を活性金属と表現した。Siに活性金属が添加されると、濡れが著しく促進され、濡れ角が小さくなる。この結果、融着させる融着膜の厚さを薄くして薄膜化が可能になり、電気抵抗を大きくさせるのに顕著な効果がある。また融着強度も向上する。濡れ性の改善は、0.1%程度の微量添加から効果が現れてくるが、実用的な効果を得るためには、0.5%以上の添加がよい。Si-活性金属の二元合金の場合、活性金属の量が増えると相対的にSiの量が減る。大気中の耐酸化性を考慮した場合、Siは少なくとも3%以上、最も好ましくは、②、③の領域、つまり珪化物領域以上、添加した方がよい。因みに、Si-Ti合金のばあい、84%近傍で、 Ti_3Si の組成の珪化物が生成される。Ti: 46%付近で TiSi_2 なる珪化物が生成される。Tiが46%未満つまりSiが54%を越えると TiSi_2 とSiの共晶が現れる。したがって、①の区域は、Ti: 84%を越えて100%までの範囲。②の区域はTi: 46～84%、③の区域は、0.5%以上46%未満までの範囲である。したがってSi-Ti二元合金で大気中の耐酸化を考慮した場合、Tiの上限はおおむね84%である。なおもちろん第3、第四、…の元素が添加されれば当然上限値は変化する。またもちろんSiをCr等の耐酸化性付与元素で置き換えるようにしてもよい。

【0 0 1 6】S i と活性金属が共存する組成では、前記した窒化物、炭化物以外、酸化物セラミック一般に融着するようになる。したがって基材に酸化物セラミックを選択できる。

【0 0 1 7】酸化物セラミックの種類は、融着させる抵抗発熱材料の線膨張係数に応じて、その線膨張係数と整合するように適宜選択すればよい。概ね $(3 \sim 9) \times 10^{-6}$ の範囲の線膨張係数を持つ酸化物の中から、適宜その種類を選択するようにすればよい。基材にアルミナ系、クロミア系、ジルコニア系セラミックを使用したとき、融着金属の組成は、②の珪化物組成が最も好ましい。珪化物の線膨張係数は概ね $5 \sim 9 \times 10^{-6}$ の範囲に分布するので、これらの中からアルミナ系、クロミア系、ジルコニア系セラミックのそれに近似したものを選択することができ、線膨張係数の整合を計ることができる。

【0 0 1 8】融着層には、主に電気抵抗等の調整のために必要に応じて融着材料に不溶解のセラミック発熱体

(S i C, Z r O₂ 等)あるいはその他絶縁セラミックの粉末、繊維、あるいは融着金属に難溶解性の、例えば高融点珪化物、ホー化物等の金属間化合物の発熱体の粉末、繊維、あるいは高融点金属粉末、繊維等を適宜混合させてもよい。あるいは融着材料をバインダーとしてこれら発熱体の粉末、繊維を結合させ、同時に基材セラミックに融着させてもよい。融着材料はろう材としても使用でき、セラミック基材にセラミック、金属、金属間化合物の発熱抵抗体の箔、板、線を接合して使用できる。例えば金属箔使用の場合、二枚のセラミックにW, M o 等の金属箔を挟み、全面ろう材でくるむ様にロー付するとW, M o の耐酸化性の問題も同時に解消できる。

【0 0 1 9】基材セラミックに融着させる融着膜の厚さは、薄いほど有利である。薄いほど電気抵抗が大きくなるので発熱回路の長さを短くできる利点がある。また、融着界面での熱応力が小さくなり、高温、長期間使用が可能になる。融着膜の厚さはおおむね数 $\mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ の範囲が最もよい。

【0 0 2 0】本発明の抵抗発熱膜は、一枚のセラミック基材の片面に融着させる片面融着タイプ、二枚のセラミックの間に挟んで両方のセラミックに融着させる両面融着タイプのいずれにも適用できる。

【0 0 2 1】両面融着タイプでは、回路と回路の間の隙間に溶融金属が浸透して回路が短絡する場合がある。この問題に対しては、回路と回路の間、二枚のセラミックの隙間を融着金属膜の厚さよりも広く開けておくと短絡防止に効果がある。具体的には、融着する前に回路と回路の間部分にあらかじめ溝を形成して重ね合わせて融着するとよい。

【0 0 2 2】抵抗発熱膜の融着は、所定の成分組成に調整した金属粉末をセラミック融着面に塗着して、あるいは所定成分に調整した金属箔を回路模様に貼着し、これ

を加熱、溶融、融着させる。また融着面に溶射、スパッタリング、P V D, C V D 等の成膜手段で融着させる金属の膜を成膜しておき、これを加熱、溶融、融着させるようにしてもよい。また、成分の一部を成膜しておき、ほかの元素は粉末塗着、金属箔貼着して溶融、融着させてもよい。融着するときの雰囲気は、真空、還元、不活性雰囲気がよい。

【0 0 2 3】抵抗発熱膜をセラミック基材の片面に融着させる片面融着タイプと二枚のセラミックに挟んで融着させる両面融着タイプでは、抵抗発熱膜の厚さの均一性、平坦性、均一融着性は両面融着タイプが優れている。また片面融着タイプではセラミック基材と抵抗発熱膜の線膨張係数に違いがあると融着後セラミックが多少変形することもある。また加熱時セラミック面が多少変形することもある。一方線膨張係数が同じあるいは近似した二枚のセラミックに挟んで融着させると、抵抗発熱膜とセラミック基材の線膨張係数に多少の違いがあっても融着後変形が発生しない、また加熱時に変形が発生しない特徴がある。均一加熱、温度分布の均一性の観点からは、両面融着構造が好ましい。

【0 0 2 4】また、両面融着構造では、発熱回路の外にむき出しの部分は融着膜の厚さに相当する部分(端面)だけであるので、耐蝕、耐酸化に関しては極めて好適な構造である。さらに厚さに相当する部分のむきだしになった部分はゾルーゲル法でセラミック膜を被覆したり、あるいは無機接着剤を隙間に埋めたり、あるいはガラス封着したり、あるいはセラミック基材の周囲を融着金属で封止したりして外部から保護できる。

【0 0 2 5】融着させる温度は少なくとも融液の出現する温度、つまり固相線温度以上が必要で、最も好ましくは液相温度以上がよい。

【0 0 2 6】融着金属のS i 原料としては、半導体用途のS i から、金属鋳物で成分調整に使用するS i まで適宜選択使用できる。鋳物用途ではF e, C, P, A l 等の微量元素が含有されており、これら微量元素はS i の導電性をよくするので、本発明には有効である。また半導体用途の不純物が添加されたS i (P 型半導体、N 型半導体)も本発明では有効である。

【0 0 2 7】なお、ここで本発明の抵抗発熱材料の融着膜は、ほかの抵抗発熱材料の膜と途中で適宜つなぎ合わせて(つまり本発明融着膜にほかの抵抗発熱材料の膜を重ねて焼き付けてつなぎ合わせる構造)使用しても良い。すなわち、従来のセラミック板に抵抗発熱材料の膜を焼き付けた構造のセラミックヒーターの途中の一部を本発明の抵抗発熱材料の融着膜にしてつなぎ合わせる構造にしても良い。また本発明の抵抗発熱材料の融着膜の途中の一部を従来の抵抗発熱材料の膜を焼き付けたものにして、これをつなぎ合わせて使用しても良い。とくに端子部分は本発明の抵抗発熱材料の融着膜にするのが有効である。すなわち端子をセラミックに接合する材料と

して本発明融着合金は好適であるので、この端子は本発明合金で融着し、この端子に従来の抵抗発熱材料の膜を焼き付けて使用するようにすると良い。あるいは端子接合と端子付近の発熱回路の一部を本発明合金の融着膜で形成し、本発明融着回路に従来の抵抗発熱材料の膜を焼き付けて使用するようにすると良い。また、従来のタングステン同時焼成構造型セラミックヒーターの端子接合用ろう材としても本発明融着合金は好適である。

【0028】次に本発明の構造を図面によって説明する。図1～3は本発明の片面融着構造の実施の形態を説明した図である。図1はパイプ状のセラミック基材の表面全面に珪化物あるいは、珪化物+Si、あるいはSiの膜を融着させた構造、図2はセラミックの丸棒に螺旋状に珪化物あるいは、珪化物+Si、あるいはSiの膜を融着させた構造、図3は板状のセラミック基材に回路模様

に融着させた構造を説明した図である。
【0029】図1で、1は窒化アルミ、窒化ケイ素、アルミナ、クロミア等のセラミックパイプからなる基材、2は基材に融着した珪化物、あるいは珪化物+Si、あるいはSiの融着層。融着層の両端は、機械的あるいは冶金的手段で、外部電源に連結された導体と接続される。

【0030】図2は丸棒の基材に螺旋状の融着膜が形成された例。図3は板状基材に配線回路模様の融着膜が形成された例である。これらの模様の形成は、融着金属の粉末を模様状に塗布して融着させるような方法でもよいし、いったん全面に融着膜を形成し、エッチング、ブラスト等の除去加工によって不要な部分を除去して目的の模様を形成するようにしてもよい。

【0031】図5～16は本発明の両面融着構造の実施の形態を説明した図である。図5は融着金属のヒーター回路の一例を示した図であり、実際の構造は、このヒーター回路が二枚のセラミック基材に挟まれ、セラミックの両面に融着した構造である。図5で、1は融着金属のヒーター回路、2、3は電源との接続端子である。図6はこの様なヒーター回路が二枚のセラミック基材に挟まれた構造のものであり、その、A-A断面図である。図7は図6の構造の製造工程の一例を示した図である。図8は、ヒーター回路の短絡防止の構造を説明した図である。

【0032】図6で、融着金属のヒーター回路3は二枚のセラミック基材4、5の間に挟まれ、融着している。融着金属はヒーター回路であると同時に、二枚のセラミックを接合するろう材の役割も果たしている。回路の形成は、例えば次のような方法でなされる。

① 二枚のセラミックの一方、あるいは両方に融着金属の組成に調整した金属粉末を回路模様に塗着して、二枚のセラミックを重ね合わせて加熱、溶解して融着させる。あるいは

② 二枚のセラミックの一方、あるいは両方に融着金属

の膜を回路模様に被覆し、二枚のセラミックを重ね合わせて加熱、溶解して融着させる。融着金属の膜はスパッタリング、PVD、CVD等の方法で形成する。

③ ①と②を折衷した方法、つまり成膜と粉末の塗布の両方を使って回路模様を描き、加熱、溶解して融着させる。あるいは

④ それぞれのセラミックの接合面にあらかじめ金属を融着させて融着膜を形成しておき、この膜をショットブラスト等の方法で除去加工して回路模様を形成する。

模様を形成された二枚のセラミックを位置をよく合わせて重ね合わせ、加熱、再熔融して二枚のセラミックを接合する。以上のような方法である。

【0033】図7のように、それぞれのセラミックの接合面にあらかじめ金属を融着させて融着膜6を形成しておき、この膜をショットブラスト、エッチング等の方法で除去加工して回路模様を形成した後、重ね合わせて、加熱して（必要に応じて加圧加熱して）融点以下の温度で焼結する方法でもよい。

【0034】図6、7の構造のように二枚のセラミックにヒーター回路を挟んで融着させる構造では、融着金属が横に浸透し、回路が短絡する場合がある。金属膜が厚くなるほど短絡が起こりやすくなる。短絡に対しては、図8のように、回路と回路の間の隙間に溝7を形成して、セラミック板の間隙を広くするよい。

【0035】二枚のセラミックにヒーター回路を挟んで融着させた場合、二枚のセラミックの間には融着金属のヒーター回路の厚さに相当する隙間が残る。隙間があると、用途によっては異物が混入して回路の短絡が起こることもある。端面の隙間の封止は重要な問題になることがある。端面封止には、セラミック端面の周りを図9のような融着金属の帯で囲って、閉回路8を形成し、この閉回路8をセラミックの両面に融着させることによって封止することも有効な方法である。封止閉回路8の融着はヒーター回路を融着させるときに同時に行い。ヒーター回路の融着金属と同じ金属を融着させてもよいし、あるいはヒーター回路の融着金属と同じ融着条件で融着できる材料を使用すればよい。また、他の封止方法としては、セラミック接着剤を含浸させて固化させてもよい。また、ガラスを融着させてもよい。

【0036】〔図9の説明〕図9は、二枚のセラミックの一方あるいは両方のヒーター回路形成面にヒーター回路の融着金属を図のように塗着し、同時に金属閉回路8模様にヒーター回路の融着金属と同じ金属あるいはヒーター回路の融着金属と同じ融着条件で融着できる材料を塗着し、重ね合わせて同時に加熱、融着させた構造を示した図である。ヒーター回路、閉回路8共にセラミックの中に隠され表には出てこないのを点線で表示した。ヒーター回路と閉回路は互いに電氣的に絶縁されている。

【0037】ヒーター回路の端末と外部電源との接続には次のような接続構造が有効である。

① 使用したセラミック基材の線膨張係数と近似した線膨張係数を有する金属の端子をロー付して、該金属端子とリード線を接続する。図 1 0 ~ 1 1 の構造。図 1 0 は回路の端末に直接端子金属をロー付した構造、図 1 1 は回路の端末をセラミック基材の外表面まで引き出し、外表面でロー付した構造。すなわちセラミック基材の一方に回路引き出し用の二つの孔（単相の場合）、三つの孔（三相の場合）を穿孔し、孔の内面に沿って融着金属でメタライズして外まで回路を引き出し、引き出したところでロー付する。あるいは引き出し用の孔に近似した線膨張係数を有する金属（Mo, W等）のリード線を直接差し込みリード線と孔の隙間もロー材で埋めて回路の端末と直接ロー付した構造でもよい。あるいは孔を細径孔にし、融着金属で孔を埋めてしまい、外に導通させ、リード線とロー付する。片面融着構造では、回路端末にセラミック基材と線膨張係数が近似した金属のリボン端子をロー付し、リボン端子と外部リード線を電氣的に接続する方法もよい。また、図 1 2 のようにセラミック小片 9 をヒーター回路の上に接合しておき、小片 9 の孔にリード線を差し込み、ロー付けして固定するようにしてもよい。ろう付けは、融着金属そのものを使用して回路形成時、端子も同時にロー付してもよいし、あるいは回路形成後耐酸化性の優れた高温ろう、たとえば Ni ろう等を使用してロー付してもよい。セラミック基材が窒化アルミニウム系セラミック、窒化ケイ素系セラミック、炭化ケイ素系セラミックの場合、端子材料は Mo, W、あるいは窒化アルミニウム系セラミック、窒化ケイ素系セラミック、炭化ケイ素系セラミックの多孔体に融着金属を含浸させて作った複合材料の端子等も好適である。金属端子、リード線は、中実材のほか、線を束ねたもの、箔

を重ねたもの、あるいは織布状等々、適宜選定してよい。

【0 0 3 8】

【実施例】実施例によって本発明を説明する。

実施例 1（両面融着タイプ）

セラミック基材：窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナの 4 種類の基材使用。炭化ケイ素は電気抵抗 $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ のものを使用。

基材の寸法：10×30×0.6mmの板。

融着金属：上記セラミック基材（窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、アルミナ）の上に、図 1 3 に示すように、2mm幅で22mmの長さで下記組成（表 1）に調合した金属粉末をポリビニルアルコールのエタノール溶液と混ぜてペースト状となし、これを塗布した後、図 1 4 に示した両端に孔（φ1mm）の開いた同じセラミック基材を重ね合わせ、乾燥後、加熱溶融して図 1 5 のように融着させた。孔間の距離20mm。Siの原料は、半導体基板を破碎して粉にしたものと、99.999%純度（Al, Mg, Ca, Na ≤ 1ppm）の粉末使用。半導体基板を破碎して粉にしたものは B ドープした P 型 Si。B ドープした P 型 Si の抵抗値は 0.0 ~ 0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。B ドープした P 型 Si を使用した試料は「P 型 Si」と表示。表示のない試料は 99.999%純度の粉末使用。加熱雰囲気は、真空（ $5 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ ）、アルゴン。融着金属のミクロ組織は、上記した②、③、④のミクロ組織になる範囲、つまり珪化物生成範囲、珪化物と Si 混在組織を形成する範囲、Si 単体組織、この三つの組成成分を選んだ。

【表 1】

番号	粉末の組成	基材	融着温度 (°C)	ミクロ組織	膜厚 (μm)
1	Si 電気抵抗： 80 (Ω)	ALN	1460 P 型 Si (B ドープ)	Si 多結晶 アルゴン雰囲気	100 μm
2	Si-25%Ti 電気抵抗：8.5 (Ω)	ALN	1400	Si+珪化物	50 μm

3	Si-50%Ti ALN	1520	珪化物	10 μ m
	電気抵抗: 2.0 (Ω)			
4	Si-25%Cr SiC	1550	Si+珪化物	45 μ m
	電気抵抗: 8.0 (Ω)			
5	Si-10%Mo SiC	1460	Si+珪化物	60 μ m
	電気抵抗: 6.0 (Ω)			
6	Si-37%Hf ALN	1400	Si+珪化物	55 μ m
	電気抵抗: 6.0 (Ω)			
7	Si-20%Zr ALN	1480	Si+珪化物	60 μ m
	電気抵抗: 7.0 (Ω)			
8	Si-18Ti SiN	1430	Si+珪化物	50 μ m
	電気抵抗: 20.0 (Ω)			
番号	粉末の組成	基材	融着温度 ($^{\circ}$ C)	膜厚 (μ m)
9	Si-6%Nb-4%Fe	SiC	1480	20 μ m
	電気抵抗: 16.0 (Ω)	ミクロ組織:	Si+珪化物	
10	Si-18%Nb-12%Ni	SiC	1500	30 μ m
	電気抵抗: 13.0 (Ω)	ミクロ組織:	Si+珪化物	

11	Si-15%Ta 電気抵抗: 5.0 (Ω)	ALN 1450 ミクロ組織: Si+珪化物	70 μm
12	Si-10%V 電気抵抗: 7.0 (Ω)	SiC 1480 ミクロ組織: Si+珪化物	60 μm
13	Si-15%Ti-10%Zr 電気抵抗: 7.0 (Ω)	ALN 1450 ミクロ組織: Si+珪化物	50 μm
14	Si-15%Y 電気抵抗: 5.0 (Ω)	SiC 1480 ミクロ組織: Si+珪化物	60 μm
15	Si-5%Cr-5%Ni 電気抵抗: 11.0 (Ω)	SiC 1450 ミクロ組織: Si+珪化物	30 μm
16	Si-10%Co 電気抵抗: 15.0 (Ω) 雰囲気: アルゴン雰囲気	ALN 1450 ミクロ組織: Si+珪化物	20 μm
17	Si-50%Ti 電気抵抗: 1.8 (Ω)	Al ₂ O ₃ 1550 ミクロ組織: 珪化物	10 μm
18	(Mo ₅ Al ₃)Si ₂ 電気抵抗: 0.8 (Ω) ミクロ組織: 複珪化物	Al ₂ O ₃ 1900 アルゴン雰囲気	10 μm

基材: ALNは窒化アルミ

SiCは炭化ケイ素

SiNは窒化ケイ素

Al₂O₃は高純度アルミナ

雰囲気は、番号1, 16, 18がアルゴン雰囲気、他は真空雰囲気

電気抵抗は、図15の二つの孔に抵抗測定用の電極を差し込んで測定した。

【0039】実施例2 (加熱テスト)

実施例1の試料に交流電圧を印加して加熱テストした。5分で500℃まで加熱し、常温まで放冷。これを100回繰り返した。いずれの試料にもヒーターの剥離、割れはなかった。次に融着金属の耐酸化性テストした。実施例1の試料を1000℃に5時間加熱した。融着被膜の酸化による電気抵抗の変化も認められなかった。

【0040】実施例3 (被膜の均一融着性の比較)

ヒーター回路をセラミック基材の片面だけに融着させたもの (片面融着構造) と、二枚の基板に挟んで両方のセ

ラミックに融着させた構造 (両面融着構造) のものについて被膜の厚さムラ (凹凸、平坦性), 幅のムラ、表面性状について比較をした。

セラミック基材: 窒化アルミニウム

基材の寸法: 100×100×0.6mmの板。

融着金属: 融着金属としては濡れ性のことなる二つの成分選択高純度Si (99.999%), Si-25%Tiを選択して比較することとした。

Si粉末 (粒度325メッシュアンダー) をポリビニルアルコールのエタノール溶液と混ぜてペースト状となし、これを上記窒化アルミニウム基材の表面に図16の回路模様に印刷した。回路の幅: 10mm、回路と回路の間隔: 5mm

片面融着試料は、片面に印刷した試料を乾燥後、真空中 (5×10^{-5} Torr) で加熱、融着させた。両面融着試料は、印刷した上に、さらに同じセラミックの板を位置を整合させて重ね合せ、乾燥後、真空中 (5×10^{-5} Torr) で加熱、融着させた。高純度Siの試料

は 1450℃ に加熱して融着させた。Si - 25%Ti の試料は 1400℃ に加熱して融着させた。

結果

【片面融着試料】高純度 Si の試料は、被膜が盛上がり、凹凸のある被膜。また、回路パターンの幅も当初の印刷された幅よりも狭くなることが観察された。Si - 25%Ti の試料は、凹凸がほとんどない平坦な被膜が形成された。回路パターンの幅も当初の印刷された幅とほぼ同じ回路が形成された。片面融着試料は融着させる金属の濡れ性の違いにより被膜の平坦度、凹凸の程度に

10 違いが生ずることが観察された。
【両面融着試料】一方、二枚のセラミックに挟んで融着させた両面融着試料は、高純度 Si の試料、Si - 25%Ti の試料共、両面からセラミック板で挟んでいるために、被膜の盛り上りもなく完全融着し、平坦で、凹凸起伏のない被膜が形成された。また回路パターンの幅も当初の印刷された幅とほぼ同程度の幅で融着していた。両面融着試料は融着させる金属の濡れ性に違いがあっても、平坦で凹凸起伏のない被膜が融着することが観察された。両面融着タイプは、被膜の平坦性、つまり厚さの均一性、回路幅の均一性の点では片面融着タイプよりも優れていることが確認できた。

【0041】実施例 4（融着構造と加熱時の変形量の比較テスト）

セラミック基材： 窒化アルミニウム

基材の寸法： 10×110×0.6mm の板。

融着金属： Si - 25%Ti

Si 原料： 99.999% 純度 (Al, Mg, Ca, Na ≤ 1ppm)

上記組成に調合した粉末金属をポリビニルアルコールの 30 エタノール溶液と混ぜてペースト状と成し、これを上記セラミックの板（下板）の片面全面に塗布し、乾燥後、両端に直径 1mm の孔（孔間の距離：100mm）を開けた同じセラミック板（上板）を重ね合わせ、真空中

(5×10^{-5} Torr) で 1400℃ に加熱熔融して、二枚のセラミックを融着させた。また、比較のために上記セラミックの板の片面全面に塗布し、乾燥後、真空中 (5×10^{-5} Torr) で 1400℃ に加熱熔融して融着させた片面融着の試料も作成した。

【結果】二種類の試料（両面融着、片面融着試料）を融着後、両端に交流電圧を印加して 500℃ に 5 分で昇温した。この時、片面融着試料は 200 ミクロンの反りが発生した。一方両面融着タイプはほぼ皆無であった。両面融着構造は片面融着構造に比較して加熱時の変形防止に著効があることが判明した。

【0042】実施例 5

セラミック基材： 窒化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素の 3 種類の基材使用。炭化ケイ素は、電気抵抗： $10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$ のものを使用。

基材の寸法： 10×30×0.6mm の板。

融着金属： 上記セラミック基材の片面に、図 4 に示すように、2mm 幅、22mm の長さで、下記組成（表 2）に調合した金属粉末をポリビニルアルコールのエタノール溶液と混ぜてペースト状となし、これを極く薄く塗布し、乾燥後、加熱、熔融して融着させた。

Si の原料は、半導体基板を破碎して粉にしたものと、99.999% 純度の粉末を使用。半導体基板を破碎して粉にしたものは B ドープした P 型 Si。B ドープした P 型 Si の抵抗値は、0.0~0.1 $\Omega \cdot \text{cm}$ 。B ドープした P 型 Si 使用した試料は「P 型 Si」と表示。表示のない試料は 99.999% 純度の粉末使用。加熱雰囲気は、真空 (5×10^{-5} Torr)、アルゴン。融着金属のミクロ組織は、上記した②、③、④のミクロ組織になる範囲、つまり珪化物生成範囲、珪化物と Si 混在組織を形成する範囲、Si 単体組織、この三つの組成を選んだ。電気抵抗は 20mm の距離で測定した。

【表 2】

番号	粉末の組成	基材	融着温度 (°C)	ミクロ組織	膜厚 (μm)
1	Si 電気抵抗: 200	ALN (Ω)	1460 P型Si (Bドーパ)	Si多結晶 アルゴン雰囲気	50 μm
2	Si-25%Ti 電気抵抗: 7.0	ALN (Ω)	1400	Si+珪化物	50 μm
3	Si-50%Ti 電気抵抗: 1.5	ALN (Ω)	1520 アルゴン雰囲気	珪化物	20 μm
番号	粉末の組成	基材	融着温度 (°C)	膜厚 (μm)	
4	Si-25%Cr-1%Ti 電気抵抗: 10 (Ω)	ALN	1550	40 μm	ミクロ組織: Si+珪化物

5	Si-10%Mo-0.5%Ti	SiN	1460	50 μ m
	電気抵抗: 7.5 (Ω)	マイクロ組織: Si+珪化物		
6	Si-37%Hf	ALN	1400	70 μ m
	電気抵抗: 6.0 (Ω)	マイクロ組織: Si+珪化物		
7	Si-20%Zr	ALN	1480	60 μ m
	電気抵抗: 8.0 (Ω)	マイクロ組織: Si+珪化物		
8	Si-15%Ta	ALN	1450	50 μ m
	電気抵抗: 6.0 (Ω)	マイクロ組織: Si+珪化物		
9	Si-10%V	SiC	1480	80 μ m
	電気抵抗: 6.0 (Ω)	マイクロ組織: Si+珪化物		
10	Si-15%Ti-10%Zr	ALN	1450	70 μ m
	電気抵抗: 8.0 (Ω)	マイクロ組織: Si+珪化物		
11	Si-15%Y	SiN	1480	40 μ m
	電気抵抗: 6.0 (Ω)	マイクロ組織: Si+珪化物		
12	Si-5%Cr-5%Ni	SiC	1450	50 μ m
	電気抵抗: 7.0 (Ω)	マイクロ組織: Si+珪化物		
13	Si-10%Co	ALN	1450	60 μ m
	電気抵抗: 6.0 (Ω)	マイクロ組織: Si+珪化物	アルゴン雰囲気	

基材: ALNは窒化アルミ、SiCは炭化ケイ素、SiNは窒化ケイ素、雰囲気は、番号1, 3, 13がアルゴン、他は真空。電気抵抗は、20mm長さ間の抵抗を測定した。

【0043】実施例6 (加熱テスト)

実施例5の試料に交流電圧を印加して加熱テストした。5分で500℃まで加熱し、常温まで放冷。これを100回繰り返した。いずれの試料にもヒーターの剥離、割

【0044】

【発明の効果】本発明は以上詳記したように、珪化物、Siあるいは珪化物とSiの混合組織の電熱材料の膜をセラミック基材に融着させた複合構造の電熱材料であって、電熱材料の脆さと高温で軟化する欠点が改良され、しかも薄膜化されたもので、ヒーター被膜の密着強度、

耐剥離性、大気中での耐酸化性に優れ、急加熱、高温加熱に耐え、耐久性に優れ、構造が簡単で安価に製造できる利点も有し、産業上極めて有意義な発明である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は本発明の実施の形態を説明した図である。

【図2】 図2は本発明の実施の形態を説明した図である。

【図3】 図3は本発明の実施の形態を説明した図である。

【図4】 図4は実施例の説明図。

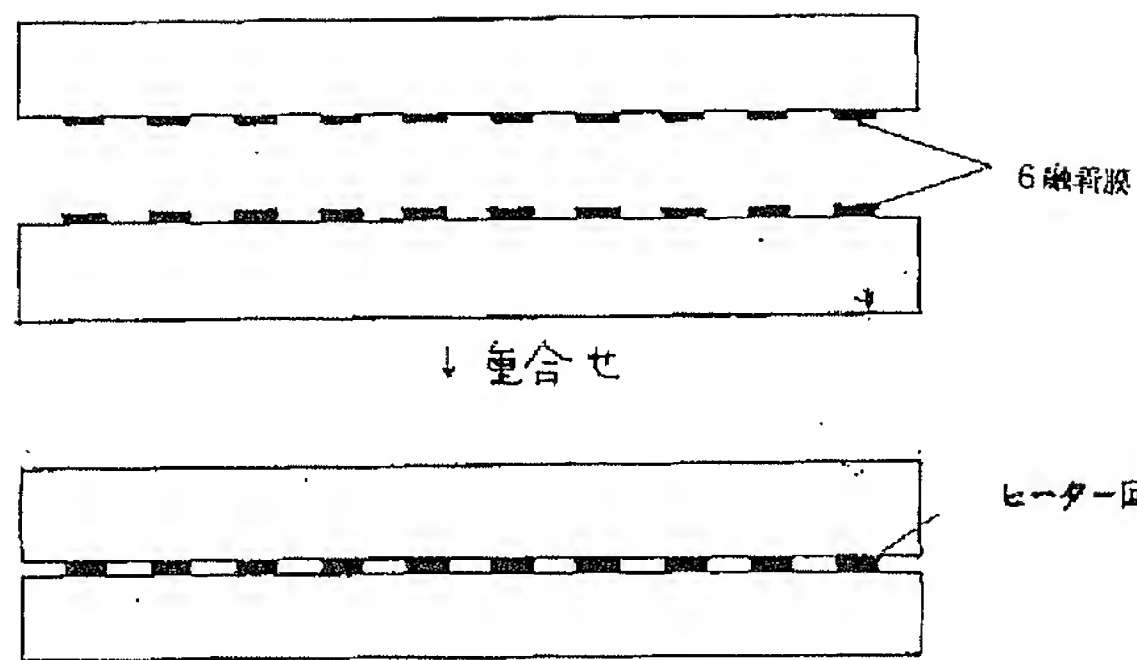
【図5】 図5は融着金属のヒーター回路の一例を示した図である。

【図6】 図6は図5のA-A-断面図である。

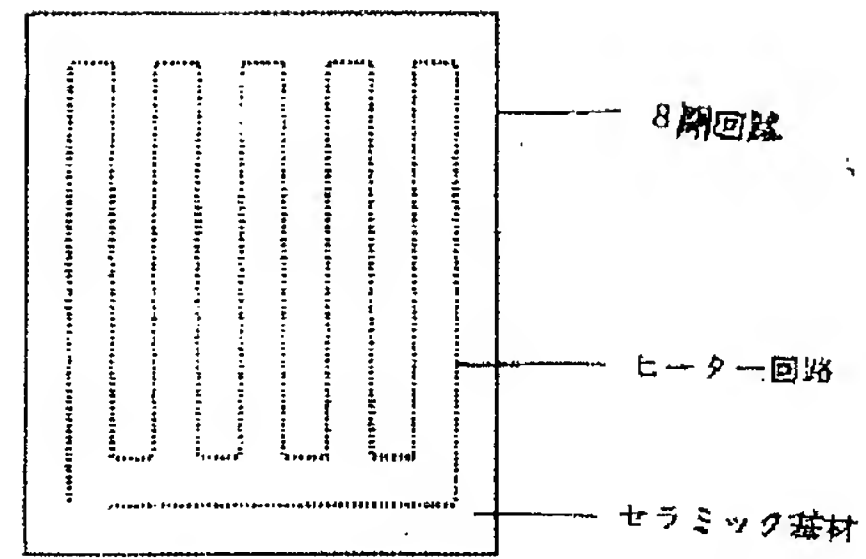
【図7】 図7は図6の構造の製造工程の一例を示した図である。

【図8】 図8はヒーター回路の短絡防止の構造の説明図。

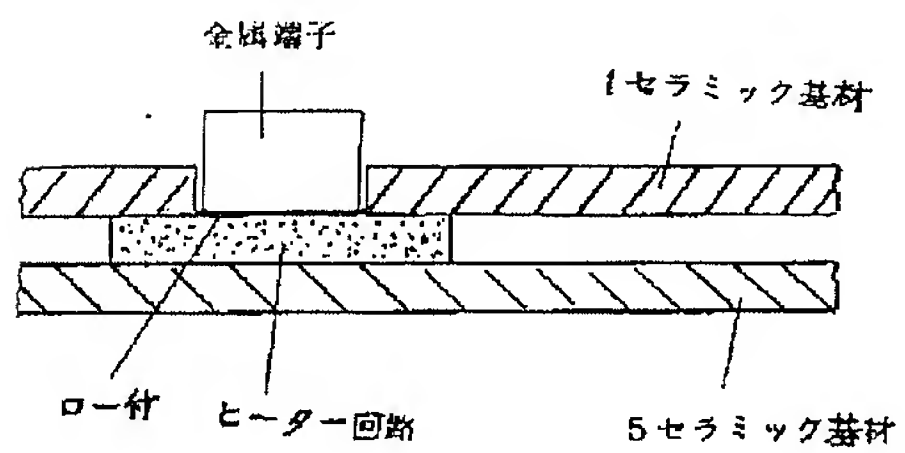
【図 7】



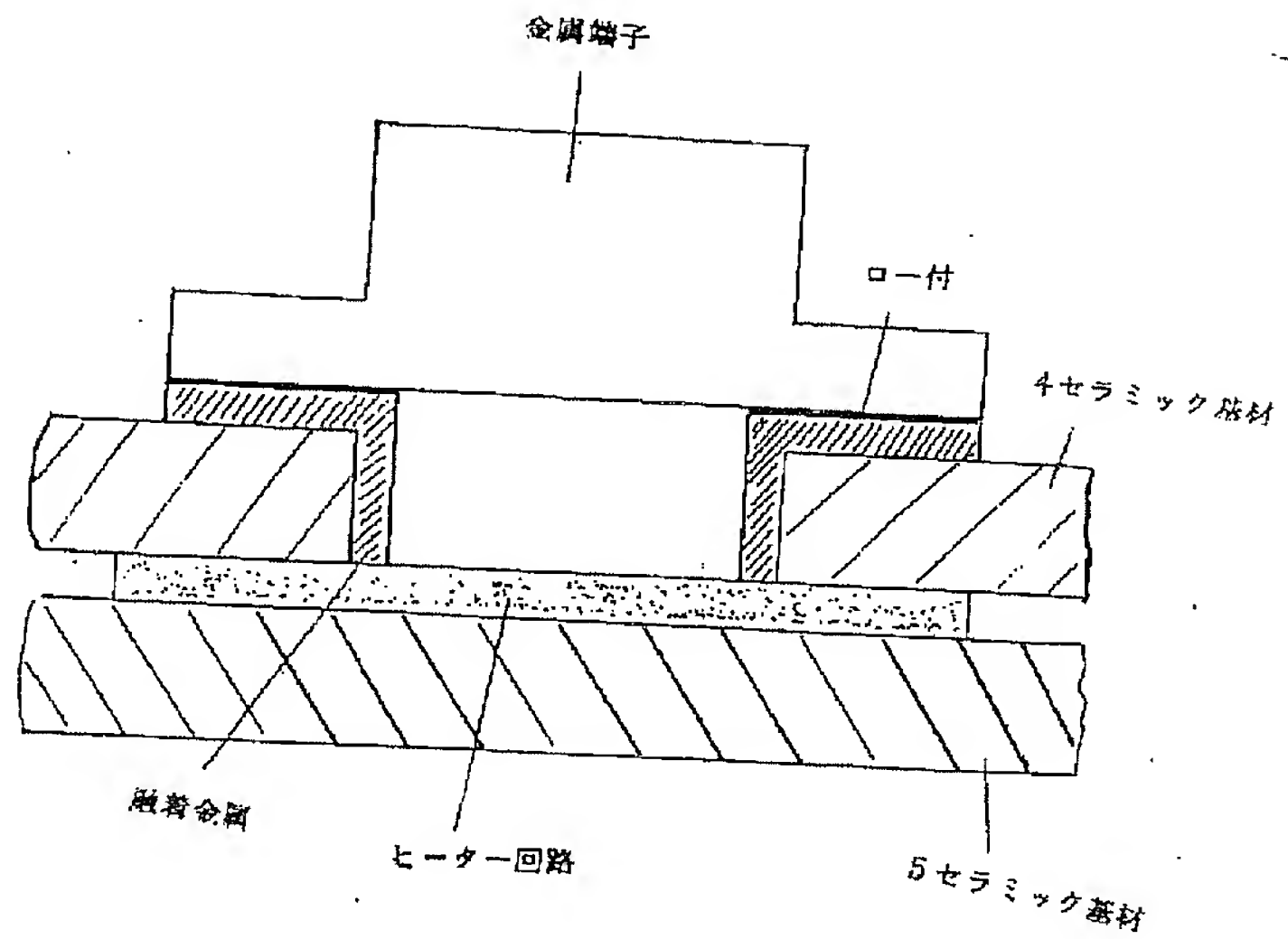
【図 9】



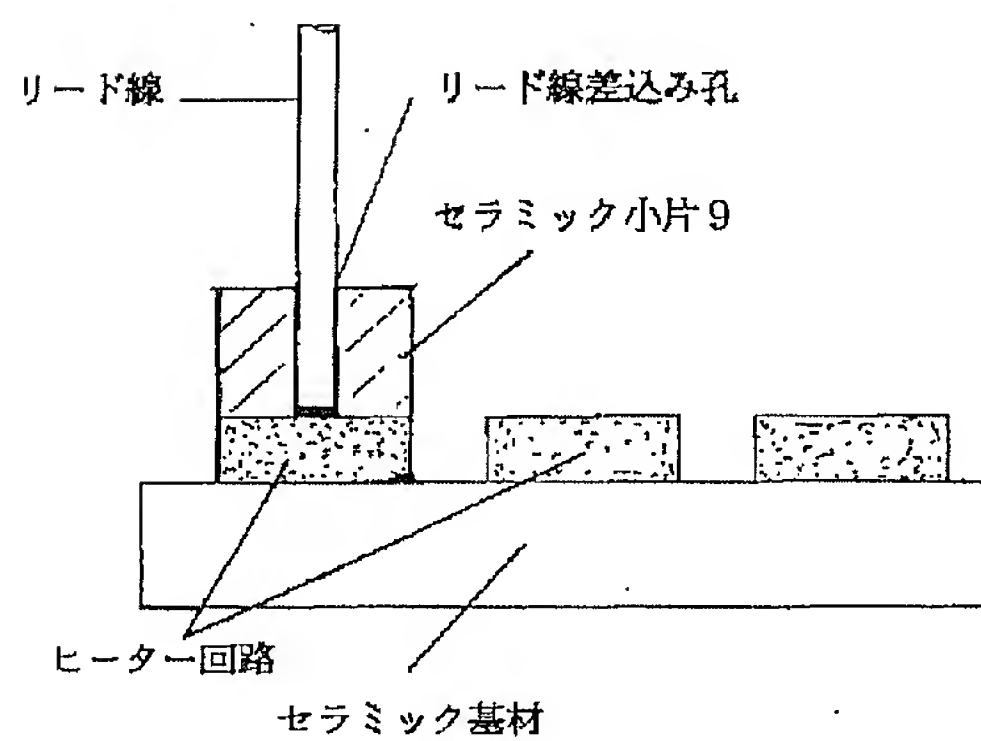
【図 10】



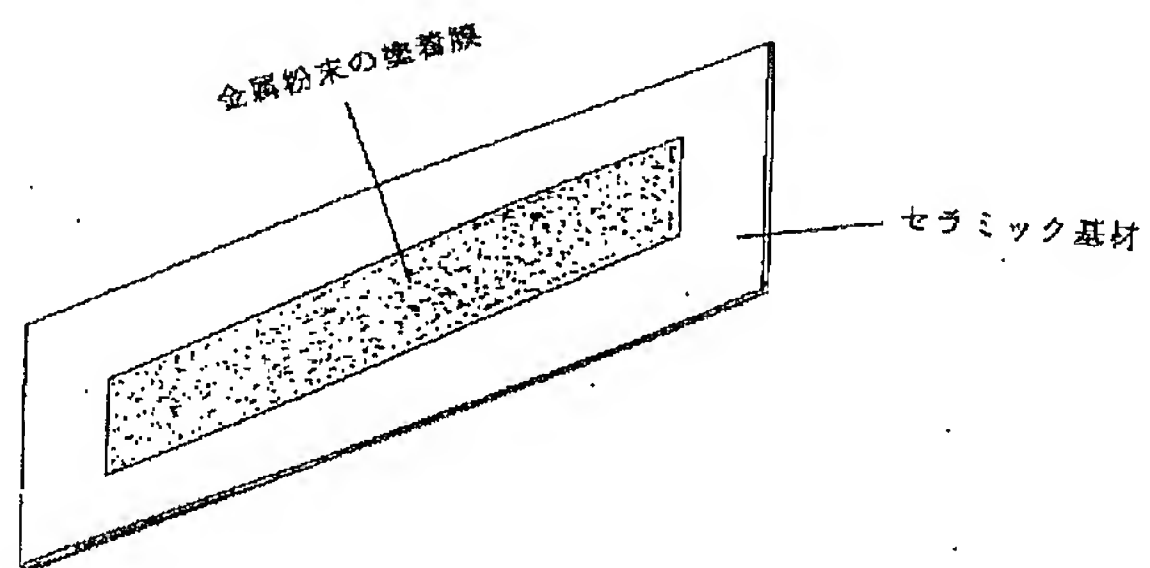
【図 11】



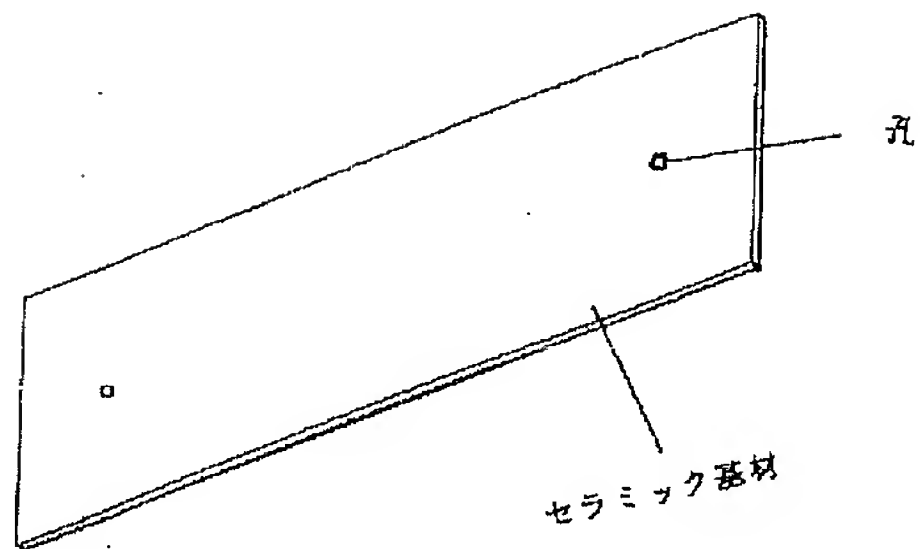
【図 12】



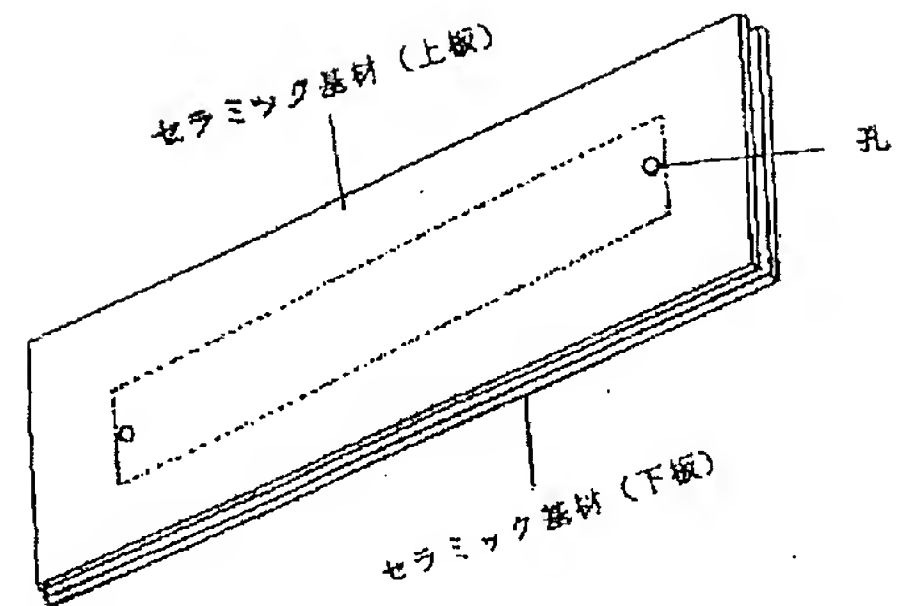
【図 13】



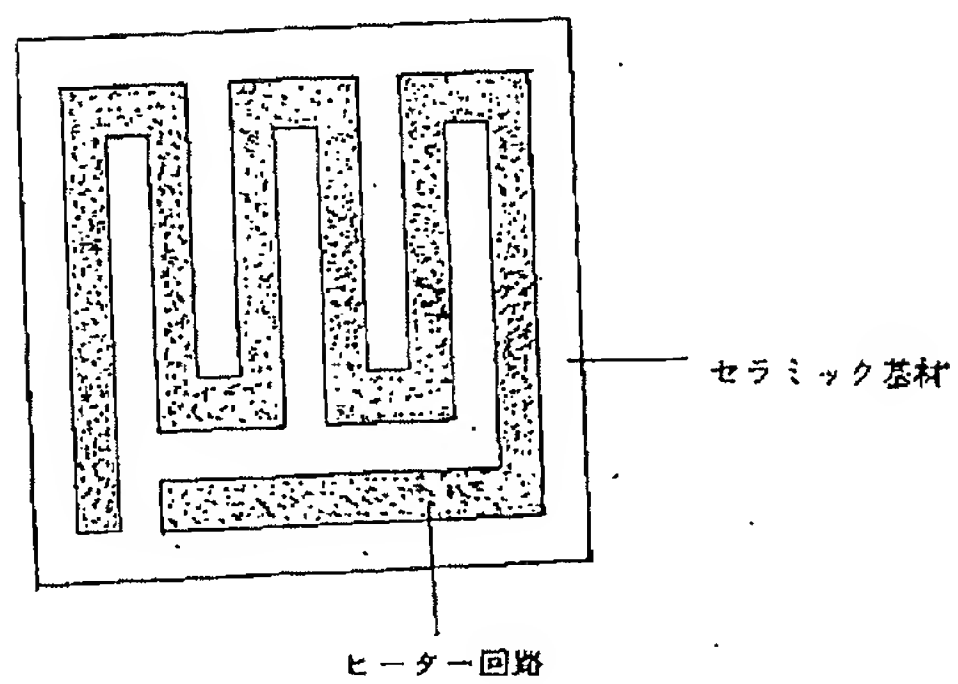
【図 1 4】



【図 1 5】



【図 1 6】



フロントページの続き

(31) 優先権主張番号 特願平8-204088
 (32) 優先日 平8(1996)6月29日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

(31) 優先権主張番号 特願平8-279832
 (32) 優先日 平8(1996)9月12日
 (33) 優先権主張国 日本(JP)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-144459
(43)Date of publication of application : 29.05.1998

(51)Int.Cl. H05B 3/20

(21)Application number : 09-148390 (71)Applicant : MIYATA SEIICHIRO
(22)Date of filing : 30.04.1997 (72)Inventor : MIYATA SEIICHIRO

(30)Priority
Priority number : 08146408 Priority date : 05.05.1996 Priority country : JP
08152823 09.05.1996 JP
08163577 20.05.1996 JP
08204088 29.06.1996 JP
08279832 12.09.1996 JP

(54) CONDUCTIVE HEATING ELEMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve defects such as brittleness and softening of electrothermal materials at a high temperature and provide a conductive heating element having its superior adhesion strength of a heater film, release resistance, and oxidation resistance properties by fusing a film made of a micro-tissue resistance heating material consisting of silicide simple tissue, a blended tissue of the silicide and Si, or Si-simple tissue on a surface of a ceramic base material.
SOLUTION: A silicide or the silicide and Si, or Si film is fused on a full surface of a pipe-shaped ceramic base material 1, and a fusion layer 2 is formed. Otherwise, the silicide, the silicide and Si, or Si is fused spirally around a ceramics round rod. Still otherwise, one of these is fused around a planar ceramic base material in a circuit pattern. For the base material 1, an aluminum nitride, silicon nitride, alumina, chromia, or the like is employed. At both ends of the fusion layer 2, there is connected to a conductor coupled with an external power source by a mechanical or metallurgical means. This conductive heating element stand steep heating and high-temperature heating and has superior durability.

